
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010018906 A
(43)Date of publication of application: 15.03.2001

(21)Application number: 1019990035047
(22)Date of filing: 23.08.1999

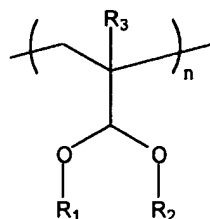
(71)Applicant: HYNIX SEMICONDUCTOR INC.
(72)Inventor: BAEK, GI HO
HONG, SEONG EUN
JUNG, JAE CHANG
JUNG, MIN HO
KONG, GEUN GYU

(51)Int. Cl. G03F 7/004

(54) ORGANIC POLYMER PREVENTING DIFFUSE REFLECTION AND PRODUCTION SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: An organic polymer for preventing diffuse reflection is provided for blocking reflection at bottom layer of photoresist film in ultra-micro pattern process of semiconductor field.



CONSTITUTION: An organic polymer for preventing diffuse reflection is prepared by comprising a polymer of formula 1 as hardening agent and a polyvinylphenol as photo-absorbing agent. The organic polymer film has improved absorbency for far-infrared ray to remarkably reduce standing wave effect. In formula, where R1 and R2 represent displaced branched chain or main chain alkyl groups having 1-10 carbon atoms, and R3 is hydrogen or methyl group. The organic polymer is available in ultra-micro pattern forming process using substantially ArF(193nm) light source.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

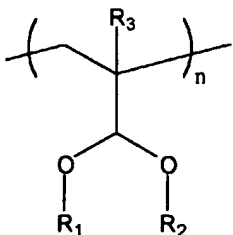
(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. G03F 7/004	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0018906 2001년03월15일
(21) 출원번호	10-1999-0035047	
(22) 출원일자	1999년08월23일	
(71) 출원인	현대전자산업 주식회사, 박종섭 대한민국 467-866 경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1	
(72) 발명자	정재창 대한민국 467-850 경기도이천시대월면사동리현대전자사원아파트107동1304호 공근규 대한민국 506-253 광주광역시광산구오선동493번지 정민호 대한민국 467-010 경기도이천시창전동현대아파트202동602호 홍성은 대한민국 463-060 경기도성남시분당구이래동124이매촌한신아파트205동601호 백기호 대한민국 467-110 경기도이천시증포동대우아파트203-402	
(74) 대리인	이후동 이정훈	
(77) 심사청구	없음	
(54) 출원명	유기 난반사 방지막 중합체 및 그의 제조방법	

요약

본 발명은 반도체 제조공정 중 초미세 패턴 형성 공정에서, 포토레지스트 막의 하부막 층에서의 반사를 막을 수 있는 유기 난반사 방지막용 중합체 및 이러한 중합체를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 중합체를 경화제로, 폴리비닐페놀을 광 흡수제로 포함하는 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물로 제조되는 유기 난반사 방지막은 원자외선 흡수력이 우수하여 정현파 효과 (standing wave effect)를 현저히 감소시킬 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서 R₁ 및 R₂ 는 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₃ 는 수소 또는 메틸이다.

대표도

도3

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 유기 난반사 방지막의 흡광도를 측정한 그래프이고,
 도 2는 실시예 5의 유기 난반사 방지막 조성물을 이용하여 얻어진 패턴을 나타낸 것이며,
 도 3은 실시예 6의 유기 난반사 방지막 조성물을 이용하여 얻어진 패턴을 나타낸 것이고,
 도 4는 실시예 7의 유기 난반사 방지막 조성물을 이용하여 얻어진 패턴을 나타낸 것이며,
 도 5는 실시예 8의 유기 난반사 방지막 조성물을 이용하여 얻어진 패턴을 나타낸 것이고,
 도 6은 유기 난반사 방지막을 사용하지 않은 경우에 얻어진 패턴을 나타낸 것이며,
 도 7은 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물의 작용기전을 예를 들어 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 제조공정 중 초미세 패턴 형성 공정에서, 포토레지스트 막의 하부막 층에서의 반사를 막을 수 있는 유기 난반사 방지막용 중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 난반사 방지막의 경화제로 사용되는 중합체 및 이 중합체와 함께 광 흡수제, 열산 발생제 및 유기 용매를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물에 관한 것이다.

초미세 패턴형성 공정에서는 포토레지스트 막의 하부막 층의 광학적 성질 및 레지스트 두께의 변동으로 인한 정현파 (standing wave) 및 반사 노칭 (reflective notching)과 하부막으로부터의 회절광 및 반사광에 의한 CD (Critical Dimension)의 변동이 불가피하게 일어난다. 따라서 노광원으로 사용하는 빛의 파장대에서 광흡수를 잘하는 물질을 도입하여 하부막 층에서의 반사를 막을 수 있는 반사 방지막을 포토레지스트의 하부에 적층하여 미세가공 공정에 사용할 수 있다.

광원으로부터 자외선의 빛을 받게 되면, 포토레지스트 막을 투과하여 포토레지스트 막의 하부에 들어온 빛이 산란 또는 반사되게 되는데, 유기 난반사 방지막은 산란 또는 반사되는 빛을 흡수하여 포토레지스트의 미세가공에 직접적으로 영향을 주게 된다.

반사방지막은 크게 물질의 종류에 따라 무기계 반사방지막과 유기계 반사방지막으로 구분될 수 있으며, 기작에 따라 흡수계 반사방지막과 간섭계 반사방지막으로 나눌 수 있다.

i선 (365nm)을 이용한 미세패턴 형성공정에서는 주로 무기계 반사방지막을 사용해 왔는데, 이들 중 흡수계 반사방지막으로는 TiN 및 아모포스 카본 (a-C)을, 간섭계 반사방지막으로는 주로 SiON을 사용하여 왔다. 또한 KrF 광 (248nm)을 이용하는 초미세 패턴 형성에서는 주로 무기계 반사방지막인 SiON을 사용하였으나, 종종 유기계 반사방지막도 사용하여 왔다.

그러나 ArF 광을 이용하는 초미세 패턴 형성 공정에서는 아직까지 적절한 반사방지막이 개발되어 있지 않다. 무기계 반사방지막의 경우에는 광원인 193nm에서의 간섭현상을 제어할 물질이 아직 발표되고 있지 않아, 최근에는 반사방지막으로 사용할 수 있는 유기물을 개발하려는 노력이 계속되고 있다.

일반적으로 유기 난반사 방지막이 갖추어야 할 기본 조건은 하기와 같은 것들이 있다.

첫째, 공정 적용시 포토레지스트 용매에 의해 반사방지막이 용해되어 벗겨지는 현상이 없어야 한다. 이를 위해서는 성형막이 가교구조를 이룰 수 있게 설계되어야 하며, 이 때 화학물질이 발생해서는 안된다.

둘째, 반사방지막으로부터 산 또는 아민 등의 화학물질의 출입이 없어야 한다. 만약, 포지티브 포토레지스트의 경우 반사방지막으로부터 산이 비노광부의 포토레지스트 막으로 이행 (migration)되면 포토레지스트 패턴의 밑부분에 언더커팅 (undercutting)이 일어나고 아민 등 염기가 포토레지스트 막으로 이행되면 푸팅 (footing) 현상을 유발하는 경향이 있다.

셋째, 반사방지막은 상부의 감광막에 비해 상대적으로 빠른 에칭 속도를 가져야 에칭시 감광막을 마스크로 하여 원활한 에칭 공정을 행할 수 있다.

넷째, 반사방지막은 되도록 얇은 두께로 충분히 반사방지막으로서의 역할을 할 수 있어야 한다.

이에 본 발명자들은 적절한 유기계 반사방지막용 수지를 개발하기 위하여 연구를 계속하여 오던 중, 상기의 모든 요건을 만족하는 동시에 ArF 광을 이용한 초미세 패턴을 형성시 사용할 수 있는 반사방지막용 수지를 개발하여 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 반도체 제조공정 중, 주로 ArF (193nm) 광원을 이용한 초미세 패턴 형성 공정에서 사용되는 유기 난반사 방지막용 중합체 및 이를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공하는 것이다.

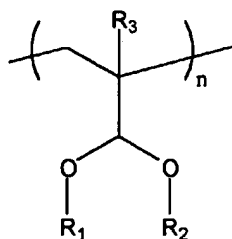
발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 유기 난반사 방지막의 경화제로 사용할 수 있는 중합체; 및 이 중합체와 함께 광 흡수제인 폴리비닐페놀, 열산 발생제 및 유기용매를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

우선, 본 발명에서는 반도체 소자의 초미세 패턴 형성시, 유기 난반사 방지막의 경화제로 사용될 수 있는 하기 화학식 1의 중합체를 제공한다.

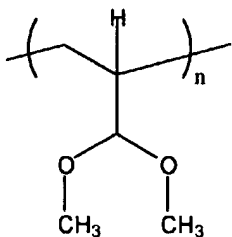
[화학식 1]



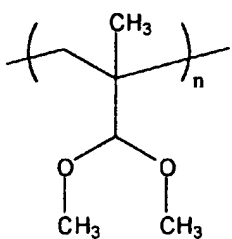
상기 식에서 R₁ 및 R₂ 는 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₃ 는 수소 또는 메틸이다.

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.

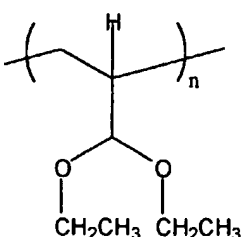
[화학식 2]



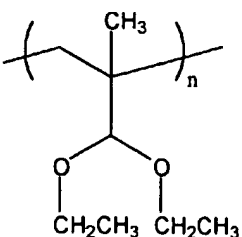
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 화학식 5의 화합물은 알코올기를 갖는 다른 중합체와 산의 존재 하에서 경화가 매우 잘 일어난다.

상기 화학식 1의 화합물은 (a) (메트)아크롤레인을 중합시켜 폴리(메트)아크롤레인을 제조하고; 다음 (b) 상기 결과물을 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올과 반응시켜서 제조된다.

(a) 단계에서는 (메트)아크롤레인을 유기용매에 녹이고 여기에 중합개시제를 첨가한 다음 진공 상태의 60~70℃ 온도에서 4~6 시간 동안 중합반응시켜서 폴리(메트)아크롤레인을 제조한다.

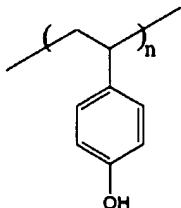
상기 중합용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 사이클로헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 또는 혼합용매를 사용한다.

또한 상기 중합개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼옥세이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

한편 상기 (b)단계에서는 (a)단계의 결과물과 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올을 트리플루오로메틸 설펜산을 촉매로 하여 상온에서 20~30 시간 동안 반응시켜서 화학식 1의 화합물을 제조하는데, 이 때 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올은 메탄올 또는 에탄올인 것이 바람직하다.

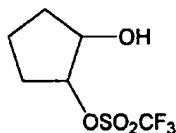
또한 본 발명에서는 경화제로서 화학식 1의 화합물, 광 흡수제로서 하기 화학식 6의 폴리비닐페놀, 열산 발생제 (thermal acid generator) 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공한다.

[화학식 6]



열산 발생제는 하기 화학식 7의 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 7]



또한 상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트 (MMP), 에틸 3-에톡시프로피오네이트 (EEP), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 유기 난반사 방지막 조성물 중에 화학식 1의 중합체는 유기용매에 대하여 0.3~10 중량%로 포함되고, 광 흡수제는 화학식 1의 중합체에 대하여 50~250 중량%, 열산 발생제는 화학식 1의 중합체에 대하여 0.5~40 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

상기와 같은 성분을 포함하는 조성물을 웨이퍼 상에 도포한 후 열공정 (베이킹 공정)을 수행하면 열산 발생제로부터 산이 발생되고, 이렇게 발생된 산에 의해 상기 화학식 1의 화합물이 광 흡수체인 화학식 6의 폴리비닐페놀과 가교결합 하여 경화되어 유기 난반사 방지막을 형성하므로, 원자외선이 포토레지스트를 투과하여 유기 난반사 방지막에 도달하게 되면 빛을 흡수하게 된다. 이 때 화학식 1의 화합물에 의한 가교 결합에 의하여 유기 난반사 방지막은 그 위에 도포되는 포토레지스트 용액에 의해 용해되지 않게 되고, 화학식 6의 화합물에 의하여 원자외선을 흡수하게 되는 것이다. 이러한 작용기전을 도 7에 예를 들어 도시하였다.

본 발명에서는 또한 유기 난반사 방지용 조성물을 이용하는 패턴 형성방법을 제공하는데, 이 방법은 하기와 같은 단계를 포함한다 :

- (a) 상기의 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계;
- (b) 베이킹 공정으로 경화시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계;
- (c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계; 및
- (d) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 피식각층 패턴을 형성시키는 단계.

상기 (b)단계의 베이킹 공정은 150 내지 250℃의 온도에서 1 내지 5분간 수행된다.

또한, 상기 (c)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행된다.

또한 상기 노광공정은 광원으로서는 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하여 0.1 내지 20 mJ/cm²의 노광에너지로 수행된다.

본 발명의 반사방지막은 특히, 노광원으로 193nm ArF 광을 이용한 초미세 패턴 형성 공정에 적용할 때 하부막 층으로부터의 반사를 효과적으로 방지하여 정현파 효과 (standing wave effect)를 현저히 감소시킬 수 있다.

또한, 본 발명에서는 상기 유기 난반사 방지막을 이용하여 패턴을 형성함으로써 제조된 반도체 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

1. 경화제 중합체의 제조

실시예 1)

아크롤레인 100g, THF 66g, AIBN 2g을 500ml의 둥근 바닥 (round bottom) 플라스크에 넣어준 후 진공 상태로 만든 후 65℃에서 5시간 반응시키고, 반응 완료후 생성된 흰색 고체(폴리 아크롤레인)를 필터한 후 에틸 에테르로 여러 번 닦아주었다 (수율 80%). 이 흰색 고체 80g, 메탄올 500g을 1000ml의 둥근 바닥 플라스크에 넣어준 후 트리플루오로메틸 설펜산 (trifluoromethyl sulfonic acid) 1ml을 촉매로 넣어준 후 상온 (25℃)에서 24시간 반응시켰다. 처음에 녹지 않았던 흰색 고체 (폴리 아크롤레인)는 반응이 완료됨에 따라 메탄올에 녹게 된다. 반응완료후 적외선 흡수 분광기 (IR Spectrum)에서 1690 cm^{-1} 의 흡수 밴드 (band)가 없어지는 것을 확인하고 트리에틸아민으로 중화시킨 후 메탄올을 증류기로 제거하여 걸쭉한 상태로 만든 후 증류수에서 침전을 잡아 진공 건조하여 상기 화학식 2의 화합물을 얻었다 (수율 65%).

분자량 6,820; 다분산도 (polydispersity) 1.60;

$^1\text{H NMR}$ 1.2~2.1ppb(3H), 3.0~3.8ppb(6H), 3.8~4.7(1H).

실시예 2)

아크롤레인 대신에 메트아크롤레인 (methacrolein)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 3과 같은 중합체를 얻었다 (수율 65%).

분자량 6,800; 다분산도 (polydispersity)는 1.63;

$^1\text{H NMR}$ 1.2~2.1ppb(5H), 3.0~3.8ppb(6H), 3.8~4.7(1H).

실시예 3)

메탄올 대신 에탄올을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 4와 같은 중합체를 얻었다 (수율 60%).

분자량 7,010; 다분산도 (polydispersity)는 1.78;

$^1\text{H NMR}$ 1.2~2.1ppb(9H), 3.0~3.8ppb(4H), 3.8~4.7(1H).

실시예 4)

메탄올 대신 에탄올을, 아크롤레인 대신에 메트아크롤레인을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 5와 같은 중합체를 얻었다 (수율 61%).

분자량 7,200; 다분산도 (polydispersity) 2.0;

$^1\text{H NMR}$ 1.2~2.1ppb(11H), 3.0~3.8ppb(4H), 3.8~4.7(1H).

상기 화학식 1로 대표되는 실시예 1 내지 4의 화합물은 알코올기를 갖는 다른 중합체와 산의 존재 하에서 경화가 매우 잘 일어난다.

II. 유기 난반사 방지막 조성물의 제조

실시예 5)

실시예 1에서 제조된 화학식 2의 경화제 0.57g과 화학식 6의 폴리비닐페놀 1.0g을 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 4g, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트 용매 10g, 2-헥타논 용매 10g, 테트라하이드로퓨란 용매 7g으로 이루어진 혼합용매에 녹였다. 여기에 상기 화학식 7의 산 발생제 0.1g을 넣어주어 잘 녹인 후 0.2 μm 의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

실시예 6)

화학식 2 대신에 화학식 3의 경화제를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

실시예 7)

화학식 2 대신에 화학식 4의 경화제를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

실시예 8)

화학식 2 대신에 화학식 5의 경화제를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

III. 흡광도 측정

실시예 9)

실시예 5에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 석영 (quartz) 웨이퍼 위에 스핀 도포시킨 후 205℃에서 2분간 베이킹하여 경화시켰다. 경화후 UV에 대한 흡광도를 측정한 결과 193nm에서 흡광도가 0.8로 193nm를 매우 잘 흡수하였다 (도 1 참조). 이로부터 본 발명의 조성물이 유기 난반사 방지막으로 적절한 성질을 지닐 수 있었다.

한편 상기 193nm에 대한 흡광도는 광 흡수제로 사용되는 화학식 6의 폴리비닐페놀에 의한 것이기 때문에 실시예 6 내지 실시예 8에 대한 흡광도 평가 실험은 하지 않았다.

IV. 패턴 형성

실시예 10)

실시예 5에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스펀 도포시킨 후 205℃에서 2분간 베이킹하여 경화시켰다. 경화된 유기 난반사 방지막 위에 DHA1001 감광제를 코팅한 후 110℃에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹후 ISI사의 ArF 마이크로스테퍼 (Microstepper)를 이용하여 노광시킨 후 110℃에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 이 웨이퍼를 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 도 2와 같이 수직의 양호한 패턴을 얻을 수 있었다.

실시예 11)

실시예 5에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물 대신에 실시예 6에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 도 3과 같이 수직의 양호한 패턴을 얻을 수 있었다.

실시예 12)

실시예 5에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물 대신에 실시예 7에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 도 4와 같이 수직의 양호한 패턴을 얻을 수 있었다.

실시예 13)

실시예 5에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물 대신에 실시예 8에 의해 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 사용하는 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 도 5와 같이 수직의 양호한 패턴을 얻을 수 있었다.

비교예)

실시예 10 내지 실시예 13과 달리 유기 난반사 방지막을 사용하지 않고 실리콘 웨이퍼 위에 직접 DHA1001 감광제를 코팅한 후 110℃에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ISI사의 ArF 마이크로스테퍼를 이용하여 노광시킨 후 110℃에서 90초간 다시 베이킹하였다. 이 웨이퍼를 2.38 중량%의 현상액을 이용하여 현상한 결과 도 6과 같이 패턴의 측벽에 정현파 효과를 볼 수 있었다. 즉 유기 난반사 방지막을 사용하지 않을 경우는 실리콘 웨이퍼에서 반사가 일어나 패턴의 프로파일 (profile)에 악영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

이상과 같이 실시예 10 내지 13 과 비교예를 비교해 보면 유기 난반사 방지막이 193nm의 빛을 흡수하여 정현파 효과를 없애주는 좋은 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 화학식 1의 경화제는 알코올기를 가진 화합물과 경화가 잘 일어나는 화합물로서 광 흡수제인 폴리비닐페놀과 함께 우수한 유기 난반사 방지막을 형성하여, 그 위에 도포되는 포토레지스트 용액에 용해되는 등의 영향을 받지 않고 포토레지스트 막을 통과한 원자외선 영역의 빛을 매우 잘 흡수하여 정현파 효과를 현저하게 감소시킬 수 있다.

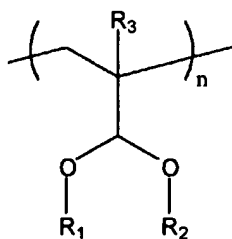
따라서 본 발명의 유기 난반사 방지막을 이용하여 형성된 패턴들은 매우 우수한 패턴 형상을 가지며, 이로부터 반도체의 고집적화에 더욱 기여할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

반도체 소자의 초미세 패턴 형성시, 유기 난반사 방지막의 경화제로 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체.

[화학식 1]



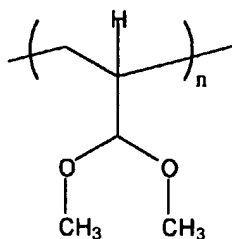
상기 식에서 R₁ 및 R₂ 는 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₃ 는 수소 또는 메틸이다.

청구항 2.

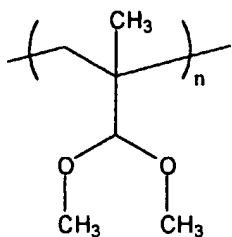
제 1항에 있어서,

화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막용 중합체.

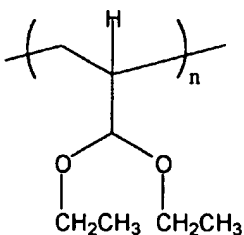
[화학식 2]



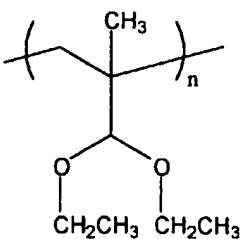
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]

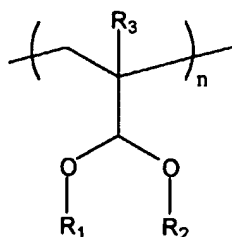


청구항 3.

(a) (메트)아크롤레인을 중합시켜 폴리(메트)아크롤레인을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 결과물을 추출 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올과 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막의 경화제로 사용되는 하기 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

[화학식 1]

상기 식에서 R₁ 및 R₂ 는 추출 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₃ 는 수소 또는 메틸이다.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 (a) 단계는 (메트)아크롤레인을 유기용매에 녹이고 여기에 중합개시제를 첨가한 다음 진공 상태의 60~70℃ 온도에서 4~6 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 또는 혼합용매인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

청구항 6.

제 4항에 있어서,

상기 중합개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

청구항 7.

제 3항에 있어서,

상기 (b)단계의 촉매 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올은 메탄올 또는 에탄올인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

청구항 8.

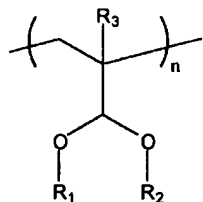
제 3항에 있어서,

상기 (b)단계는 (a)단계의 결과물과 촉매 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬알코올을 트리플루오로메틸 설펜산을 촉매로 하여 상온에서 20~30 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 유기 난반사 방지막용 중합체의 제조방법.

청구항 9.

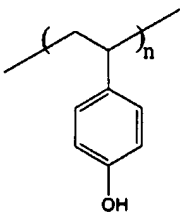
경화제인 하기 화학식 1의 화합물, 광 흡수제인 하기 화학식 6의 폴리비닐페놀, 열산 발생제 (thermal acid generator) 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서 R₁ 및 R₂ 는 촉매 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R₃ 는 수소 또는 메틸이다.

[화학식 6]

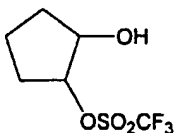


청구항 10.

제 9항에 있어서,

상기 열산 발생제는 하기 화학식 7의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

[화학식 7]



청구항 11.

제 9항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트 (MMP), 에틸 3-메톡시프로피오네이트 (EEP), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

청구항 12.

제 9항에 있어서,

화학식 1의 중합체는 유기용매에 대하여 0.3~10 중량%로 포함되고, 광 흡수제는 화학식 1의 중합체에 대하여 50~250 중량%, 열산 발생제는 화학식 1의 중합체에 대하여 0.5~40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

청구항 13.

(a) 제 9항 기재의 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계;

(b) 베이킹 공정으로 경화시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계;

(c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계; 및

(d) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 피식각층 패턴을 형성시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 14.

제 13항에 있어서,

상기 (b)단계의 베이킹 공정은 150 내지 250℃의 온도에서 1 내지 5분간 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 15.

제 13항에 있어서,

상기 (c)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 17.

제 13항에 있어서,

상기 노광공정은 광원으로서는 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 18.

제 13항에 있어서,

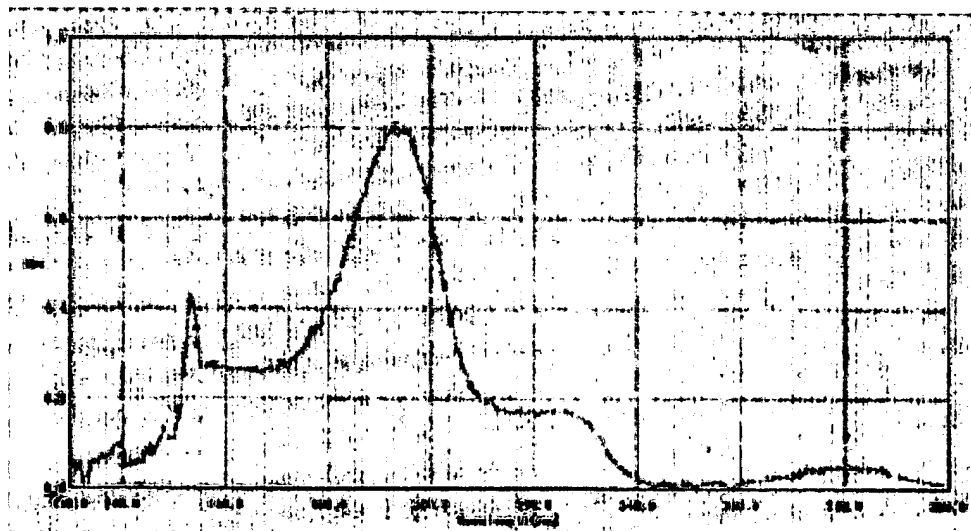
상기 노광공정은 0.1 내지 20 mJ/cm²의 노광에너지로 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

청구항 19.

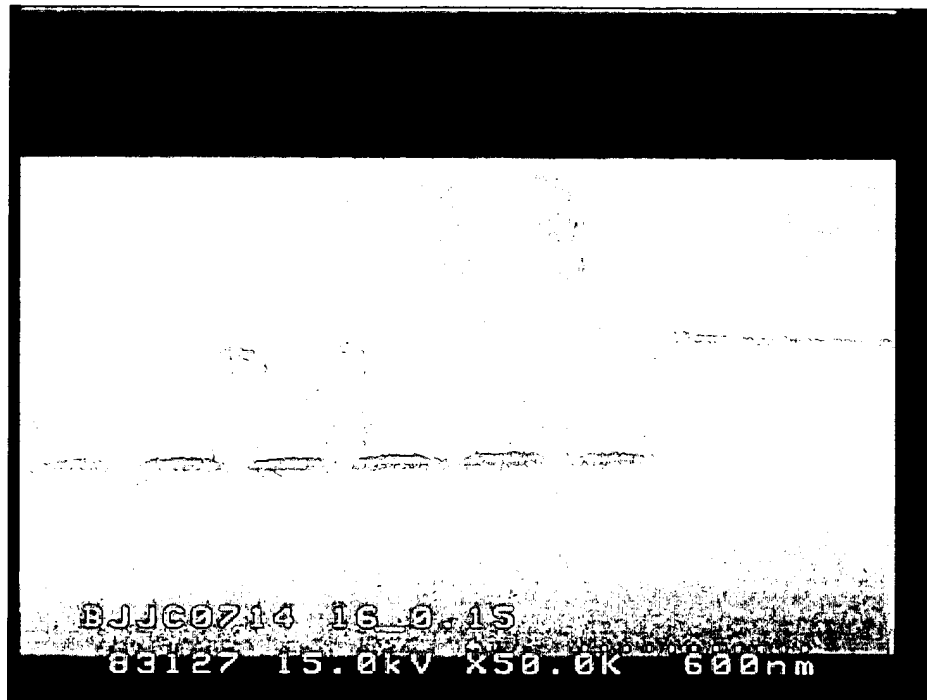
제 13항 기재의 방법에 의하여 제조된 반도체 소자.

도면

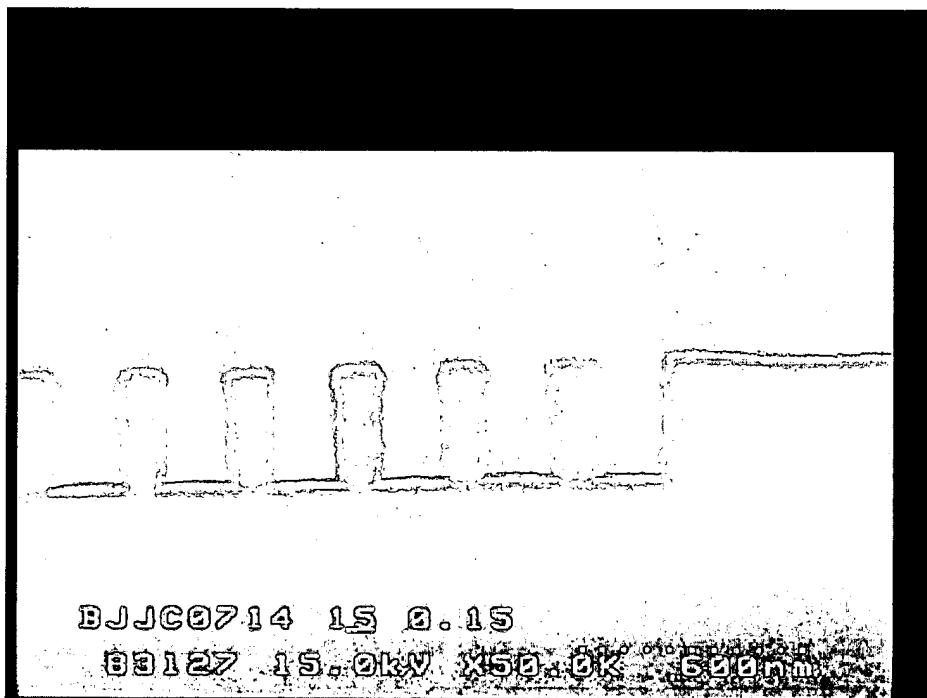
도면 1



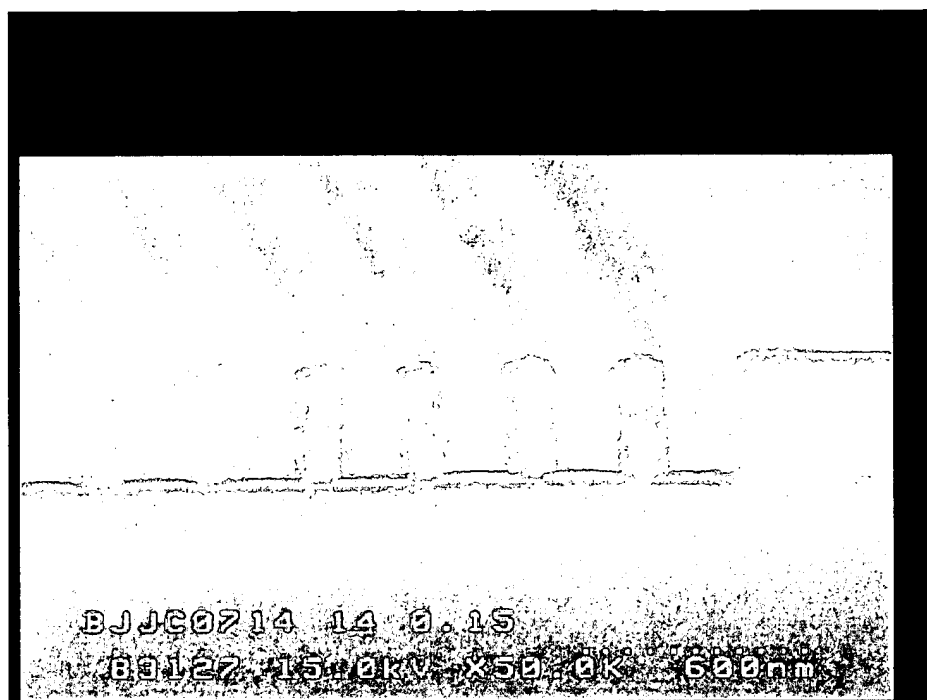
도면 2



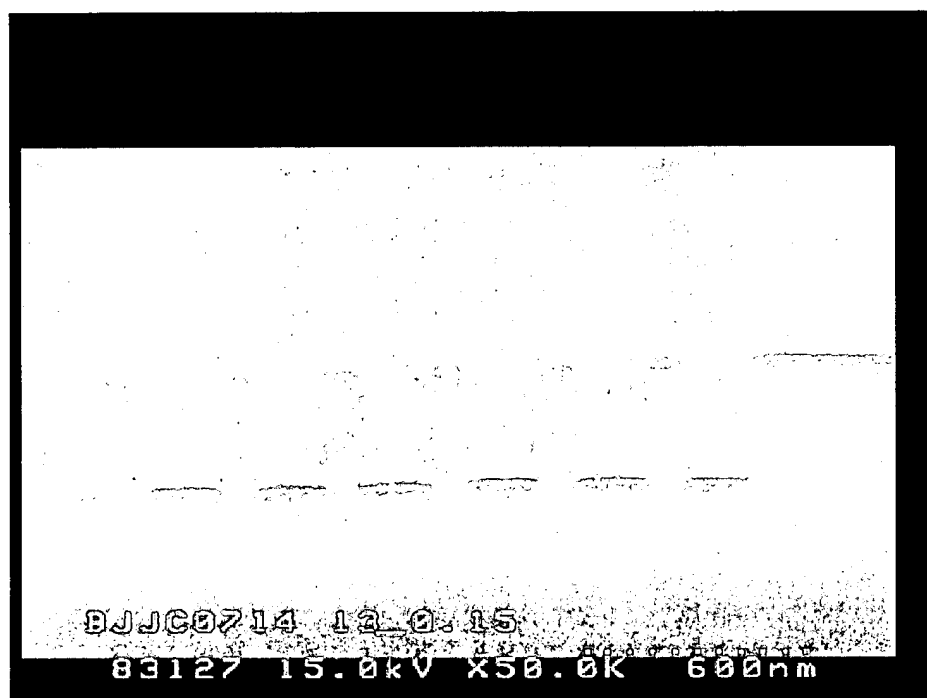
도면 3



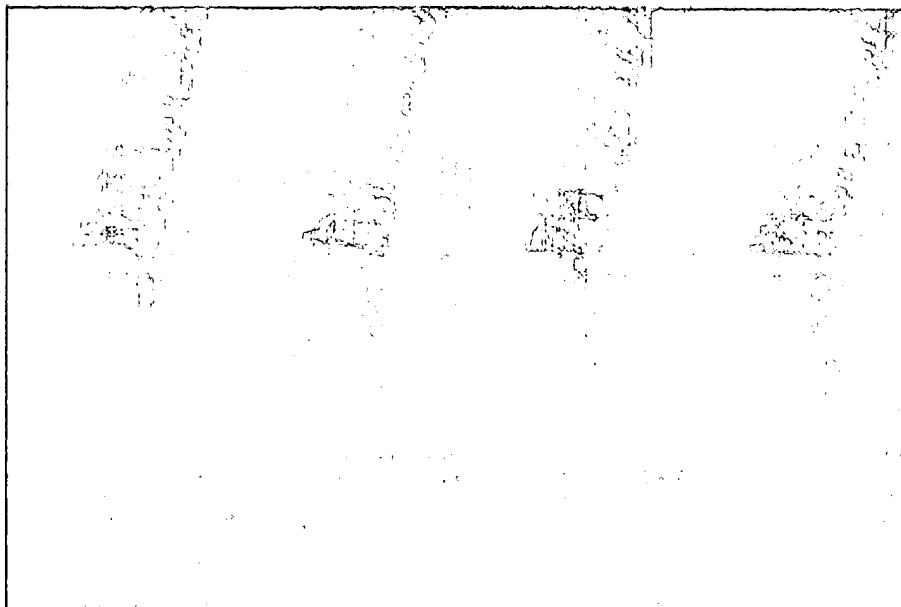
도면 4



도면 5



도면 6



도면 7

